

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

5/9/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI

(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007496282 **Image available**

WPI Acc No: 88-130215/198819

XRAM Acc No: C88-058416

XRPX Acc No: N88-098992

Colour photographic material - contains diffusible dye providing material

light sensitive silver halide and binder on support

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC
-----------	------	------	-------------	------	------	----------

JP 63074055	A	19880404	JP 86220523	A	19860918	
-------------	---	----------	-------------	---	----------	--

198819 B

JP 93087820	B	19931220	JP 86220523	A	19860918	G03C-008/40 199402
-------------	---	----------	-------------	---	----------	-----------------------

Priority Applications (No Type Date): JP 86220523 A 19860918

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

JP 63074055	A		25			
-------------	---	--	----	--	--	--

JP 93087820	B		25	Based on		JP 63074055
-------------	---	--	----	----------	--	-------------

Abstract (Basic): JP 63074055 A

Material has on a support at least light-sensitive silver halide, a

binder, and a heterocyclic material capable of releasing a diffusible

dye through redox reaction upon development. The material has formula

(I): (where R1 and R2 each is H, halogen, CN, alkyl, aryl, heterocyclyl, alkoxy, aryloxy, acyloxy, alkylsulphonyloxy, arylsulphonyloxy acylamino, anilino, ureido, alkylsulphonylamino, arylsulphonylamino, alkylthio, arylthio, alkoxycarbonylamino, aryloxycarbonylamino, carbamoyl, acyl, alkylsulphonyl, or arylsulphonyl. At least either R1 or R2 must contain above 10 carbon

atoms. Dye is a residue of dye or dye precursor).

(I) is prepd. by condensing pyrazolotriazoles, into the active site

of which an amino gp. is introduced, and sulphonic acid chloride of dye

or dye precursor in the presence of a base.

ADVANTAGE - (I) has high efficiency in releasing a dye and

excellent keeping stability, and provides high colour density
of transferred dye.

0/0

Title Terms: COLOUR; PHOTOGRAPH; MATERIAL; CONTAIN; DIFFUSION;
DYE;

MATERIAL; LIGHT; SENSITIVE; SILVER; HALIDE; BIND; SUPPORT

Derwent Class: E24; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-008/40

International Patent Class (Additional): G03C-007/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E06-D09; E21-C17; E25; E26-C; G06-C09A;
G06-G10;

G06-G14

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C316 D011 D012 D013 D019 D970 E600 F011 F012 F013 F014
F015 F016

F019 F020 F021 F111 F199 F423 F431 F432 F433 F499 F512
F653 G010

G011 G012 G013 G015 G017 G019 G020 G021 G022 G023 G029
G040 G100

G111 G112 G113 G221 H102 H121 H141 H201 H211 H401 H402
H441 H442

H521 H522 H541 H542 H543 H581 H582 H592 H599 H600 H602
H608 H609

H621 H622 H641 H642 H643 J011 J012 J013 J014 J171 J172
J221 J222

J311 J312 J321 J322 J331 J332 J341 J342 J371 J521 J522
J581 J582 K0

K3 K353 K399 K432 K442 K499 K534 L142 L143 L199 L355 L432
L461 L499

L922 L930 L941 L943 L960 M113 M119 M122 M123 M125 M129
M136 M137

M139 M141 M142 M143 M145 M147 M149 M210 M211 M212 M213
M214 M215

M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M240 M262

M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314
M315 M316

M320 M321 M322 M331 M332 M340 M342 M349 M373 M381 M383
M391 M392

M412 M511 M512 M520 M521 M522 M530 M531 M532 M533 M540
M903 Q318

Q344 Q345 R022 R043 50929

Chemical Fragment Codes (M4):

02 C316 D011 D012 D013 D019 D970 E600 F011 F012 F013 F014
F015 F016

F019 F020 F021 F111 F199 F423 F431 F432 F433 F499 F512
F653 G010

G011 G012 G013 G015 G017 G019 G020 G021 G022 G023 G029
G040 G100
G111 G112 G113 G221 H102 H121 H141 H201 H211 H401 H402
H441 H442
H521 H522 H541 H542 H543 H581 H582 H592 H599 H600 H602
H608 H609
H621 H622 H641 H642 H643 J011 J012 J013 J014 J171 J172
J221 J222
J311 J312 J321 J322 J331 J332 J341 J342 J371 J521 J522
J581 J582 K0
K3 K353 K399 K432 K442 K499 K534 L142 L143 L199 L355 L432
L461 L499
L922 L930 L941 L943 L960 M113 M119 M122 M123 M125 M129
M136 M137
M139 M141 M142 M143 M145 M147 M149 M210 M211 M212 M213
M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M240 M262
M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314
M315 M316
M320 M321 M322 M331 M332 M340 M342 M349 M373 M381 M383
M391 M392
M412 M511 M512 M520 M521 M522 M530 M531 M532 M533 M540
M903 Q318
Q344 Q345 R022 R043 W003 W004 W030 W111 W121 W122 W124
W131 W132
W335 50929
Ring Index Numbers: 50929
?s pn= jp 61160745
S6 1 PN= JP 61160745
?t 6/9/1

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-74055

⑪ Int. Cl.⁴

G 03 C 7/00

識別記号

3 5 1

庁内整理番号

B-7124-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全25頁)

⑭ 発明の名称 カラー写真感光材料

⑮ 特 願 昭61-220523

⑯ 出 願 昭61(1986)9月18日

⑰ 発 明 者 河 田 憲 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
⑱ 発 明 者 佐 藤 幸 蔵 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
⑲ 発 明 者 平 井 博 幸 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社
㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

明 細 書

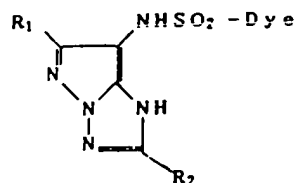
1. 発明の名称

カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、
バインダーおよび下記一般式(Ⅰ)で表わされ
る現像時酸化されて並置性色素を放出する色素
供与性物質を含有することを特徴とするカラー
写真感光材料。

一般式(Ⅰ)



(上記一般式(Ⅰ)において、R₁およびR₂
は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、シアノ
基、アルキル基、アリール基、複素環式基、ア

ルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ
基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールス
ルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ
基、ウレイド基、アルキルスルホニルアミノ
基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチ
オ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル
アミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ
基、カルバモイル基、アシル基、アルキルス
ホニル基またはアリールスルホニル基を表わ
し、R₁とR₂のうちの少なくとも一方は炭素
数が10以上である。

Dyeは、色素基または色素前駆体基を表わ
す。)

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明はカラー写真感光材料に関し、さらに
詳しくは色素供与性物質を含有したカラー写真

感光材料に関する。

先行技術とその問題点

拡散性色素の転写によりカラー画像を形成する方法については多くの方式が知られている。

たとえば、米国特許第3,134,764号にはハイドロキノン系現像薬と色素を連結した色素現像薬を用いる方式が記載されている。

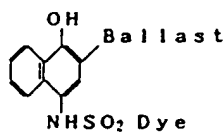
また分子内エステル交換反応により拡散性色素を放出させる方式が特開昭51-63618号に、イソオキサゾロン環の分子内色き換え反応により拡散性色素を放出させる方式が特開昭49-111628号に記載されている。これらの方式はいずれも現像の起こらなかった部分（未露光部）で色素が受像層に拡散していく方式であり、現像の起こったところ（露光部）では色素の放出ないし拡散は起こらない。しかし、これらの方式では現像と色素の放出ないし拡散が平行して起こるため、S/N比の高い画像を得ることが非常に難しいという欠点を有する。また、このような欠点を改良するため

に、予め色材を色素放出能力のない酸化体型にして還元剤前駆体と共存させ、現像後酸化されずに残った還元剤により還元して拡散性色素を放出させる方式が特開昭53-110827号に記載されている。しかし、この方式では現像速度と還元剤による色材の還元速度とを厳密に調節しないとS/N比の高い画像が得られないという欠点を有している。

一方、現像の起こった部分で拡散性色素が放出される方式としては、拡散性色素を離脱基に持つカプラーとカラー現像薬の酸化体との反応により拡散性色素を放出させる方式が英国特許第1,330,524号に、また耐拡散性基を離脱基に持つカプラーとカラー現像薬の酸化体との反応により拡散性色素を生成させる方式が米国特許第3,227,550号に記載されている。しかし、これらのカラー現像薬を用いる方式では現像薬の酸化分解物による画像の汚染が極めて深刻な問題となる。

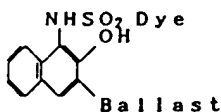
また還元性を持つ色素供与性物質としては下

記(1)～(12)などが知られている。



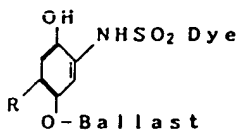
(1)

米国特許第3,928,312号、同第3,993,638号



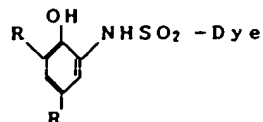
(2)

米国特許第4,053,312号



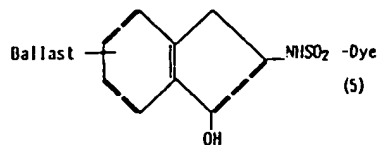
(3)

米国特許第4,055,428号



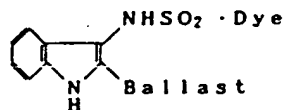
(4)

特開昭51-104343号



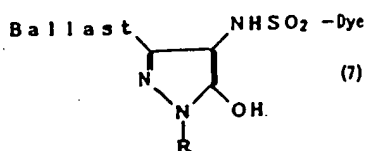
(5)

特開昭53-3819号

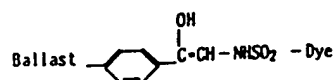


(6)

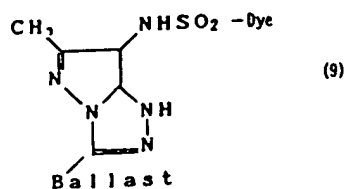
特開昭51-104343号



特開昭51-104343号

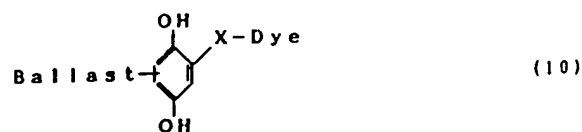


特開昭51-104343号

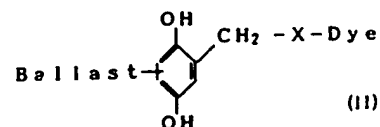


リサーチ・ディスクロージャー誌

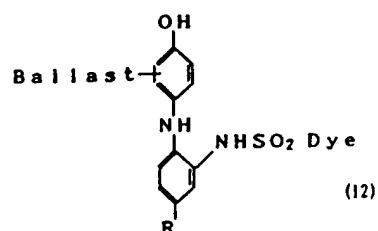
1978年、17、465号



米国特許第3,725,062号



米国特許第3,728,113号



米国特許第3,443,939号

このうち、(1)～(9)については、いずれも現像処理により酸化され、次いで、アルカリの

作用により、末端にスルファモイル基を有する拡散性色素が放出されるものである。しかしながら、これらの色素供与性物質を用いて十分な濃度を得ようとするとかぶり濃度が高くなるなどの問題がある。

また(10)～(12)の化合物は被酸化後の色素放出過程の効率が悪く、実用には供し得ないものである。

II 発明の目的

本発明の目的は、拡散転写用色材として高い色素転写濃度を与え、かつ色素放出効率、拡散性および経時安定性に優れた色素供与性物質を含有したカラー写真感光材料を提供することにある。

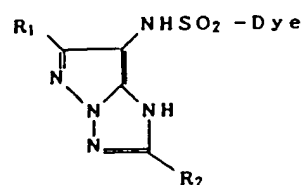
III 発明の開示

このような目的は下記の本発明によって達成される。

すなわち、本発明は支持体上に少なくとも感

光性ハロゲン化銀、バインダーおよび下記一般式(I)で表わされる現像時酸化されて拡散性色素を放出する色素供与性物質を含有することとを特徴とするカラー写真感光材料である。

一般式(I)



(上記一般式(I)において、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、複素環式基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ

基、カルバモイル基、アシル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を表わし、 R_1 と R_2 のうちの少なくとも一方は炭素数が10以上である。

Dyeは、色素基または色素前駆体基を表わす。

IV 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明のカラー写真感光材料は、支持体上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダーおよび下記一般式(I)で表わされる現像時酸化されて拡散性色素を放出する色素供与性物質を含有する。

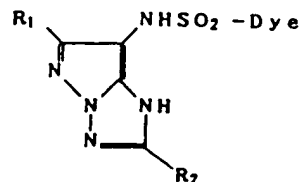
本発明において、「現像時、酸化されて拡散性色素を放出する」とは、一般式(I)の化合物自身が感光したハロゲン化銀と酸化還元反応して拡散性色素を放出することのほか、併用する還元剤との関係でカップリング反応を起こし

はアリールスルホニル基を表わし、 R_1 と R_2 のうちの少なくとも一方は炭素数が10以上である。なお上記の基のうちシアノ基を除く基は置換されているものを含む。

R_1 および R_2 の好ましい例としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、アニリノ基、置換ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基等であり、これらのなかでも最も好ましいものはアルキル基(例えばメチル基、エチル基、ドデシル基、3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル基等)、アリール基(例えばフェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、2,4-ジ-tert-アミルフェニル基、p-テトラデカノイルアミノフェニル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、ドデシルオキシエトキシ基、ヘキサデシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ

基、4-tert-ブチルフェノキシ基、4-tert-オクチルフェノキシ基、2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシ基等)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、オクタノイルアミノ基、 α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチロイルアミノ基、 γ -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチロイルアミノ基等)、アニリノ基(例えば、アニリノ基、2-クロロアニリノ基、2-メトキシアニリノ基、2-クロロ-5-テトラデカノイルアミノアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-5-(α -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ラウロイルアミノ)アニリノ基等)、置換ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基、オクタデシルウレイド基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、エトキシカルボニルアミノ基、オクタデシルカルボニルアミノ基等)などである。

一般式(I)



上記一般式(I)において、 R_1 および R_2 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、または置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基、複素環式基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、カルバモイル基、アシル基、アルキルスルホニル基もしくは

基、4-tert-ブチルフェノキシ基、4-tert-オクチルフェノキシ基、2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシ基等)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、オクタノイルアミノ基、 α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチロイルアミノ基、 γ -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチロイルアミノ基等)、アニリノ基(例えば、アニリノ基、2-クロロアニリノ基、2-メトキシアニリノ基、2-クロロ-5-テトラデカノイルアミノアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-5-(α -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ラウロイルアミノ)アニリノ基等)、置換ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基、オクタデシルウレイド基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、エトキシカルボニルアミノ基、オクタデシルカルボニルアミノ基等)などである。

Dyeは、色素基または色素前駆体基を表わ

す。

色素の例としてはアゾ色素、アゾメチン色素、アントラキノン色素、ナフトキノン色素、スチリル色素、ニトロ色素、キノリン色素、カルボニル色素、フタロシアニン色素またはこれらの金属錯塩等が挙げられる。また色素前駆体基としては加水分解により色素を与えるものが代表的であり、例えば特開昭48-125, 818号、米国特許第3,222,196号、同第3,307,947号等に記載されている色素の助色団をアシル化することにより一時短波化したものを挙げることができる。一時短波化したものは色素の光吸収によるハロゲン化銀乳剤の減感が低減されるため高感度感光材料において特に好ましい。

Dye部は色素固定層への拡散を早める目的でカルボキシル基、スルホンアミド基、フェノール性水酸基、イミド基等の解離性親水性基を有するものが特に好ましい。

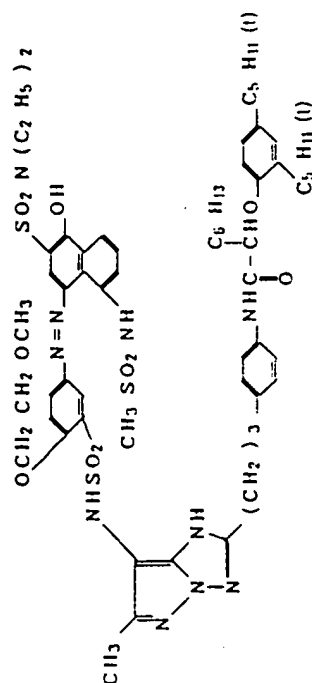
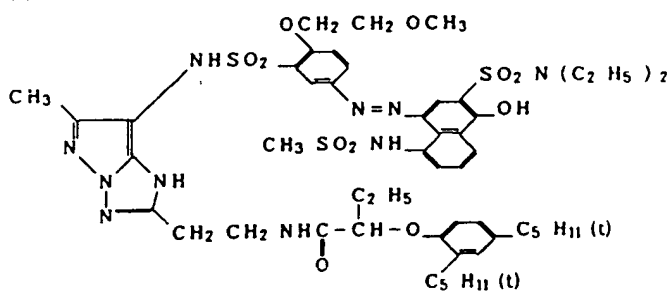
一方、ピラゾロトリアゾール骨核で示される

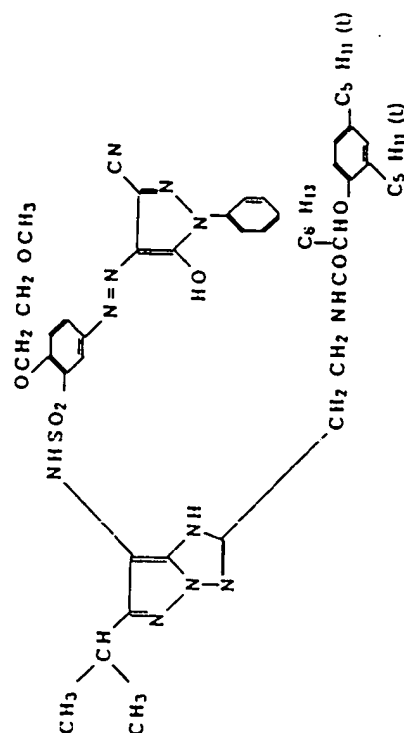
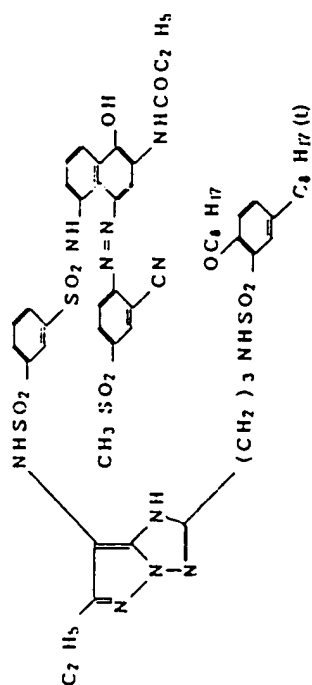
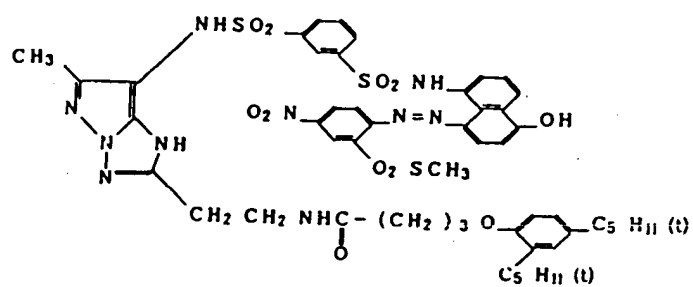
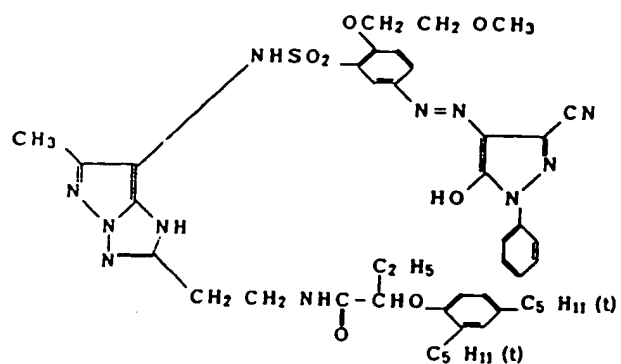
還元性部位は色素供与性物質自身が色素固定層へ拡散するのを防止するためのバラスト基を有していることが必須である。

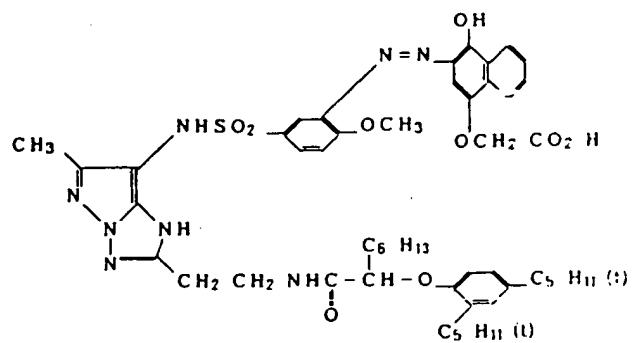
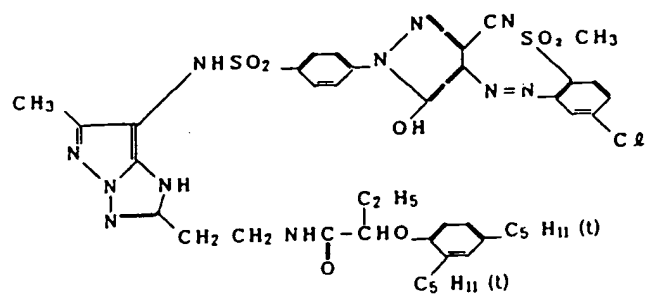
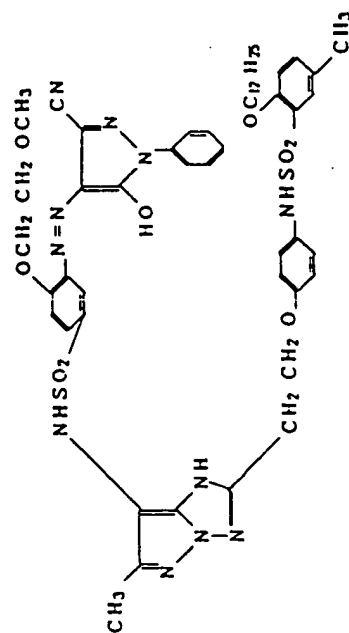
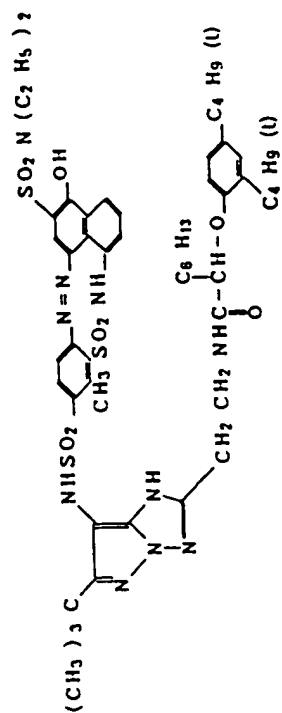
バラスト基としては炭素数が10以上、より好ましくは15以上の疎水性基が適しており、具体的にはアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリアルコキシ基等を挙げることができる。バラスト基の好ましい具体例はR₁、R₂の好ましい具体例に列挙してある。

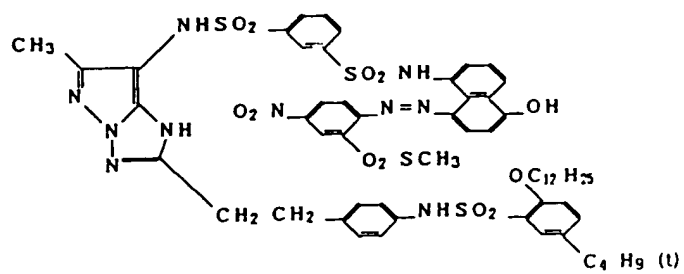
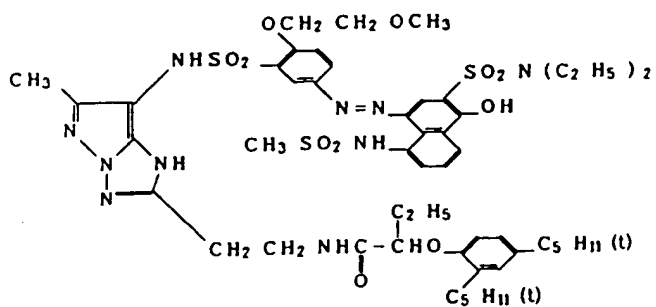
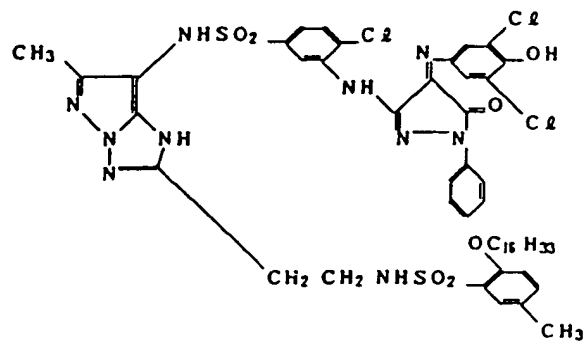
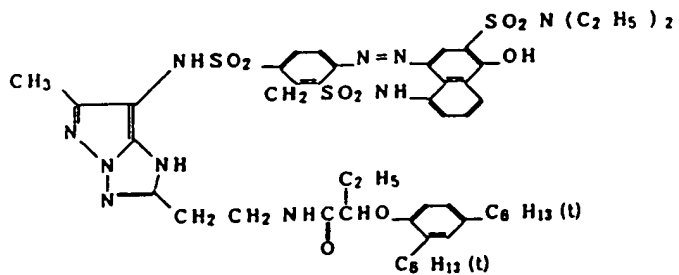
以下に本発明の色素供与性物質の好ましい具体例を示す。

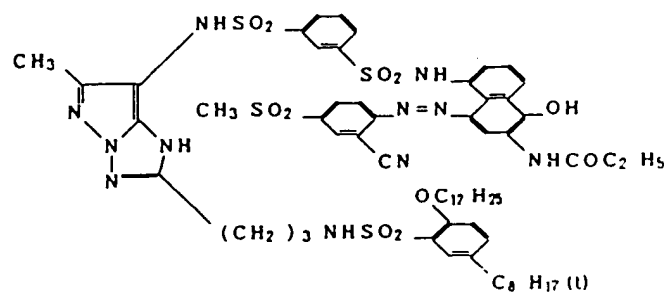
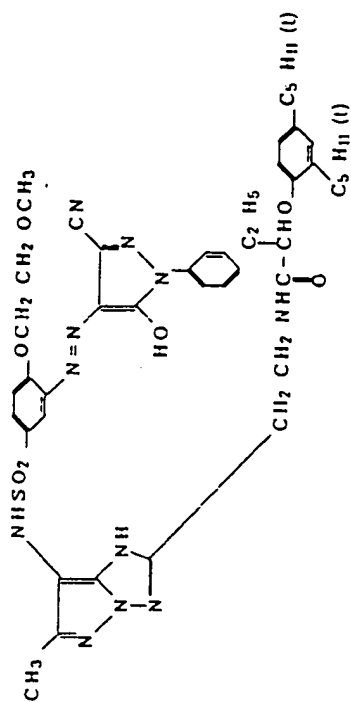
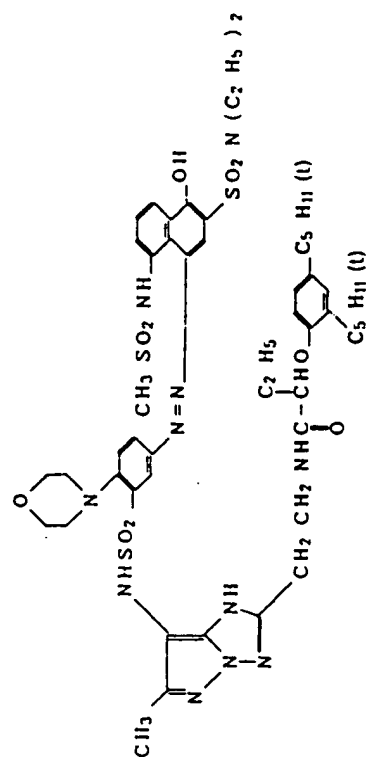
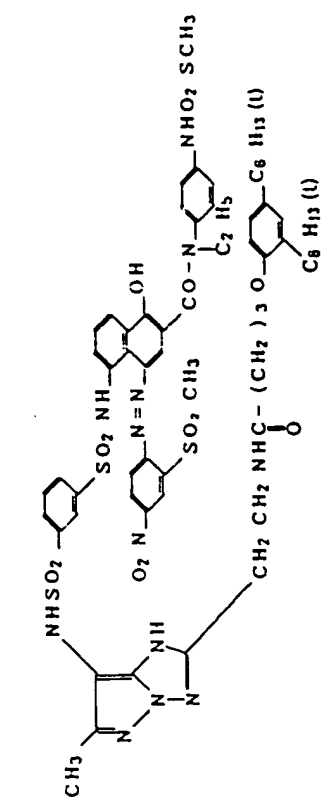
(I)

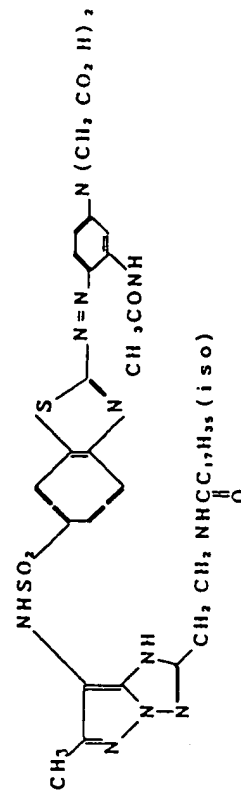
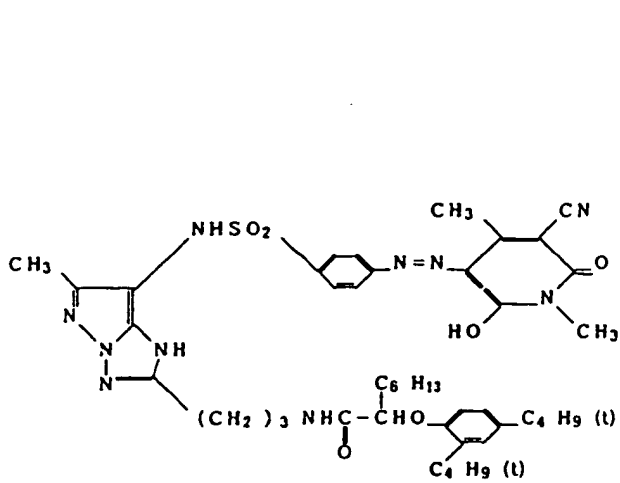












本発明の色素供与性物質は活性位にアミノ基を導入したピラゾロトリアゾール類と色素（または色素前駆体）のスルホン酸クロリドとを塩基の存在下で縮合させることにより得られる。

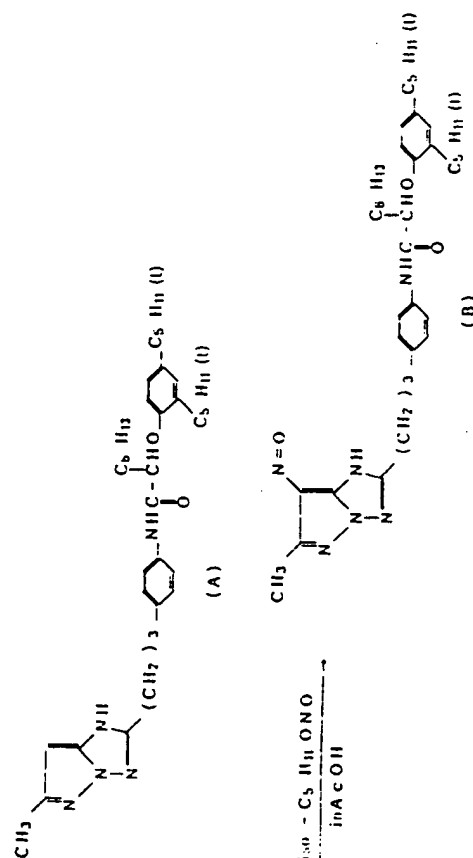
アミノ置換ピラゾロトリアゾール類はコンベンショナル写真系で有用なピラゾロトリアゾール系カプラー（Ⅱ）を出発原料としてニトロソ化後、還元という短かい工程で容易に得ることができる。

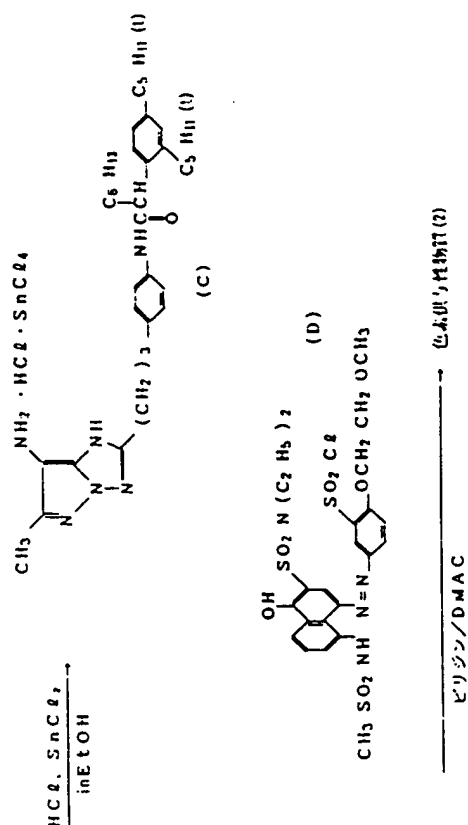
出発原料のピラゾロトリアゾール系カプラーは特開昭 59-171956号、同 59-27745号等の明細書に記載された方法に準じて合成することができる。

次に本発明の色素供与性物質の合成法を具体例を挙げて説明する。

合成例 色素供与性物質(2)の合成

色素供与性物質(2)の合成ルートを以下に示す。





(2) 中間体 (C) の合成

上記の中間体 (B) 6.8 g をエタノール 560 ml に溶解し、窒素雰囲気下加熱還流した。これに塩化第 1 スズ 67 g と濃塩酸 140 ml の混合物を加え、さらに 15 分還流加熱した。反応液を放冷した後、氷水に注ぎ酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去して中間体 (C) 7.2 g を得た。

(3) 色素供与性物質 (2) の合成

上記の中間体 (C) 5.5 g をジメチルアセトアミド 40 ml とピリジン 10 ml の混合物に加え、次いで氷冷下マゼンタ色素のスルホニルクロリド (D) 4.4 g を少量ずつ添加した。10～15℃で 1 時間攪拌した後、反応液を少量の塩酸を含む冷水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗、乾燥後 (酢酸エチルを減圧下に留去し、残物をシリカゲル・クロマトグラフィー (溶媒液: ヘキサン/酢酸エチル: 1/1) により精製して色素供与性物質 (2) の

(1) 中間体 (B) の合成

酢酸 300 ml 中に 6-メチル-2-(3-(4-(2-(2,4-ジ-ミ-アミルフェノキシ)オクタンアミド)フェニル)プロピル)-1H-ピラゾロ(1,5-b)(1,2,4)トリアゾール (A) 31.0 g を加温溶解した。これに、亜硝酸イソアミル 7.77 g を室温で加え、3 時間攪拌を続けた。酢酸エチル 300 ml を加えた後、この反応混合物を 1.5 l の水で 3 回洗浄したのち、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を減圧下に留去して得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒: ヘキサン: 酢酸エチル = 3:1) にて分取し、溶出液を濃縮乾燥することにより、中間体 (B) (7-ニトロソ-6-メチル-2-(3-(4-(2-(2,4-ジ-ミ-アミルフェノキシ)オクタンアミド)フェニル)プロピル)-1H-ピラゾロ(1,5-b)(1,2,4)トリアゾール) 28.6 g (87%) が得られた。

橙褐色結晶 5.1 g を得た。融点 163～167℃

(d) の他の色素供与性物質も同様な方法で合成した。

以上記載した化合物は一例であり、これらに限定されるものではない。

本発明において、色素供与性物質は感光性ハロゲン化銀乳剤と同一層またはそれに隣接する層に含有させることができる。

含有させる量は、通常ハロゲン化銀 1 モル当たり 0.01 モル～4 モルであるが、特に 0.05 モル～2 モルの範囲が好ましい。

本発明の色素供与性化合物は米国特許第 2,322,027 号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、特開昭 59-83154 号、同 59-178451 号、同 59-178452 号、同 59-178453 号、同 59-178454 号、同 59-178455 号、同 59-178457 号などに記載のよう

な高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50℃～160℃の低沸点有機溶媒と併用して、用いることができる。高沸点有機溶媒の量は用いられる色素供与性物質1gに対して10g以下、好ましくは5g以下である。

また特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用できる。

水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。

親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157636号の第(37)～(38)頁に界面活性剤として挙げたものを使うことができる。

これらの方法は、後述する画像形成促進剤などの疎水性添加剤にも適用できる。

本発明のカラー写真感光材料は、画像状に拡散性色素を放出後拡散させ、その後固定させる

ては、透明か半透明の親水性コロイドが代表的であり、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等のタンパク質、セルロース誘導体、デンプン、アラビアゴム等の多糖類のような天然物質、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドのような合成重合体を含む。

この中でもゼラチン、ポリビニルアルコールが特に好ましい。

この媒染層は感光材料中にあっても、カラー拡散転写法や熱現像写真法用の色素固定材料中にあってもよい。

ポリマー媒染剤とバインダーの混合比およびポリマー媒染剤の塗布量は、媒染されるべき色素の量、ポリマー媒染剤の種類や組成、さらに適用される画像形成方法などに応じて、当業者が容易に定めることができるが、媒染剤/バインダー比が20/80～80/20（重量比）、媒染剤の塗布量は約0.2～約15g/㎡が適当であり、なかでも0.5～8g/㎡で使用するのが好ましい。

方法のカラー画像形成法において、特に有利に用いられる。

上記のカラー画像形成方法には室温付近の温度で現像液を使用して現像するもの（カラー拡散転写方式）（例えばベルギー特許第757,959号に記載のもの）、実質上水分のない状態で熱現像をするもの（熱現像方式）（例えば欧州特許第76492A2や特開昭58-79247号、同59-218443号、特願昭60-79709号等に記載のもの）など種々の形態があるが、本発明のカラー写真感光材料はいずれにも使用しうる。

本発明において拡散性色素を固定するための色素固定層には、通常媒染剤が用いられるが、特にポリマー媒染剤を用いることが好ましい。

ポリマー媒染剤は、写真材料中の媒染層中に単独で、あるいはバインダーと併用して用いられる。このバインダーには、親水性のものを用いることができる。親水性バインダーとし

ポリマー媒染剤を含む媒染層は塗布性を高めるなどの意味で種々の界面活性剤を含むことができる。

またポリマー媒染剤は、媒染層中に、ゼラチン硬膜剤を併用することができる。

本発明に用いることのできるゼラチン硬膜剤としては、例えばアルデヒド類（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2,3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-5-トリアジン、ビス（ビニルスルホニル）メチルエーテル、N,N'-エチレン-ビス（ビニルスルホニルアセタミド）、N,N'-トリメチレン-ビス（ビニルスルホニルアセタミド）など）、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロル-6-ヒドロキシ-5-トリアジンなど）、ムコハロゲン酸類（ムコクロル酸、ムコ

フェノキシクロル酸など)、エポキシ系化合物、イソオキサゾール類、ジアルデヒドでん粉、1-クロル-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチンなどを挙げることが出来る。その具体例は、米国特許第1,870,354号、同第2,080,019号、同第2,726,162号、同第2,870,013号、同第2,983,611号、同第2,992,109号、同第3,047,394号、同第3,057,723号、同第3,103,437号、同第3,321,313号、同第3,325,287号、同第3,362,827号、同第3,490,911号、同第3,539,644号、同第3,543,292号、英国特許第676,628号、同第825,544号、同第1,270,578号、ドイツ特許第872,153号、同第1,090,427号、同第2,749,260号、特公昭34-7133号、同46-1872号などに記載がある。

で、かつ熱、光に対し安定であることが望ましい。すなわち、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Co^{3+} イオンなどの遷移金属の多価イオンなどが好ましく、特に Zn^{2+} が好ましい。この金属イオンは通常水溶性の化合物の形、たとえば、 ZnSO_4 、

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 、で添加され、その添加量は約0.01~約5g/㎡が適当であり、好ましくは0.1~1.5g/㎡である。

これらの金属イオンを添加する層中には、バインダーとして親水性のポリマーを用いることができる。親水性バインダーとしては、先に媒染層に関して具体的に列記したような透明か半透明の親水性コロイドが有用である。

本発明の化合物はそれ自身が還元性を持つため、別に還元剤を使用する必要は必ずしもないが、反応性を高め、画像識別性を改良する目的で還元剤を併用することが望ましい。

本発明に用いられる還元剤の例としては亜硫酸ナトリウムや亜硫酸水素ナトリウム等の無機

これらのゼラチン硬膜剤のうち、特にアルデヒド類、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物、特開昭60-231093号記載のエポキシ系化合物が好ましい。

これらの硬膜剤は直接、媒染層用塗布液に添加してもよいが、他の塗布液に添加して、重層塗布される過程で媒染層に拡散するようにしてもよい。

本発明に使用するゼラチン硬膜剤の使用量は、目的に応じて任意に選ぶことができる。通常は、使用するゼラチンの約0.1~約50wt%が適当であり、好ましくは1~30wt%である。

ポリマー媒染剤は、色素固定材料(要素)中で金属イオンと併用することによって色素の転写濃度を高くすることができる。この金属イオンは媒染剤を含む媒染層、あるいはその近接層(媒染層等を担持する支持体に近い方でも、或いは遠い側でもよい)に添加する事ができる。ここで用いられる金属イオンは、無色

の還元剤、ベンゼンスルフィン酸類、ヒドロキシアミン類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、ボラン・アミン錯体、ハイドロキノン類、アミノフェノール類、カテコール類、p-フェニレンジアミン類、3-ピラゾリジノン類、ヒドロキシテトラロン酸、アスコルビン酸、4-アミノ-5-ピラズロン類等が挙げられる他、

T.H.James 著、"The theory of the photographic process" 4th.Ed., 291~334ページに記載の還元剤も利用できる。

また特開昭56-138,736号、米国特許第4,330,617号等に記載されている還元剤ブレイカーも利用できる。

より好ましい還元剤の例としては以下のものが挙げられる。

3-ピラゾリドン類およびそのブレイカー[例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-m-ort

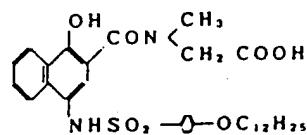
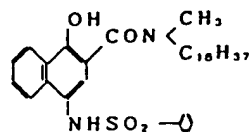
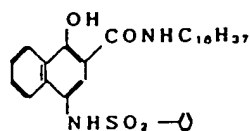
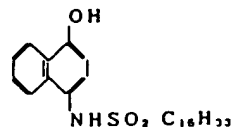
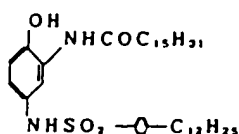
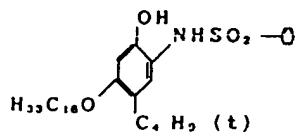
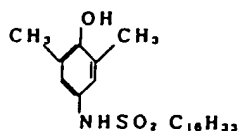
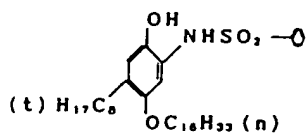
リル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ビス-(ヒドロキシメチル)-3-ピラゾリドン、1,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-(3-クロロフェニル)-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-(4-クロロフェニル)-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-(4-トリル)-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-(2-トリル)-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-(4-トリル)-3-ピラゾリドン、1-(3-トリル)-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-(2-トリフルオロエチル)-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、5-メチル-3-ピラゾリドン、1,5-ジフェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ス

テアロイルオキシメチル-3-ピラジリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ラウロイルオキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ビス-(ラウロイルオキシメチル)-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-アセチル-3-ピラジリドン、1-フェニル-3-アセトキシピラゾリドン】:

ハイドロキノン類およびそのプレカーサー
【例えばハイドロキノン、トルハイロドキノン、2,6-ジメチルハイドロキノン、*tert*-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-*tert*-ブチルハイドロキノン、*tert*-オクチルハイドロキノン、2,5-ジ-*tert*-オクチルハイドロキノン、ペンタデシルハイドロキノン、5-ペンタデシルハイドロキノン-2-スルホン酸ナトリウム、*p*-ベンゾイルオキシフェノール、2-メチル-4-ベンゾイルオキシフェノール、2-*tert*-ブチル-4-(4-クロロベンゾイルオキシ)フェノール】:

スルホンアミドフェノールもしくはナフトー

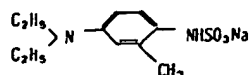
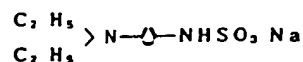
ル類【例えば、



など】:

パラフェニレンジアミン類【例えばN,N-ジエチルパラフェニレンジアミン、N,N-ジ

エチル-3-メチル-p-フェニレンジアミン、



など] ;

アミノフェノール類 [例えば4-アミノ-2,6-ジクロロフェノール、4-アミノ-2,6-ジブromoフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノールサルフェート、4-アミノ-3-メチルフェノールサルフェート、4-アミノ-2,6-ジクロロフェノールハイドロクロライドなど]。

本発明では米国特許第3,039,869号に開示されているもののような種々の還元剤の組合せも用いることができる。

本発明に於ては還元剤の添加量は銀1モルに対して0.01~20モル、特に好ましくは0.1~10モルである。

本発明のカラー写真感光材料に使用し得るハ

感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、還元増感法、貴金属増感法などを単独または組合わせて用いることができる。これらの化学増感を含む素複素複化合物の存在下で行うこともできる (特開昭58-126526号、同58-215644号)。

本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は、銀換算1mgないし10g/m²の範囲である。

本発明に用いられるハロゲン化銀は、メチン色素類、その他によって分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。

具体的には、特開昭59-180550号、同60-140335号、リサーチ・ディスクリージャー誌1978年6月号12~13頁 (RD17029)等に記載の増感色素や、特

ロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、あるいは塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよい。

具体的には、米国特許第4,500,626号第50欄、リサーチ・ディスクリージャー誌1978年6月号9頁~10頁 (RD17029)、特願昭59-228551号、同60-225176号、同60-228267号等に記載されているハロゲン化銀乳剤のいずれもが使用できる。

本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、主として潜像が粒子表面に形成される表面潜像型であっても、粒子内部に形成される内部潜像型であってもよい。また粒子内部と粒子表層が異なる相を持ったいわゆるコアシェル乳剤であってもよい。また、本発明では内部潜像型乳剤と造核剤とを組合わせた直接反転乳剤を使用することもできる。

ハロゲン化銀乳剤は未後熟のまま使用してもよいが通常は化学増感して使用する。通常型

開昭60-111239号、特願昭60-172967号等に記載の熱脱色性の増感色素が挙げられる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい (例えば米国特許第2,933,390号、同第3,635,721号、同第3,743,510号、同第3,615,613号、同第3,615,641号、同第3,617,295号、同第3,635,721号に記載のもの)。

これらの増感色素を乳剤中に添加する時期は化学熱成時もしくはその前後でもよいし、米国特許第4,183,756号、同第4,225,666号に従ってハロゲン化銀粒子の核形

成前後でもよい。

添加量は一般にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-3} ないし 10^{-1} モル程度である。

本発明のカラー写真感光材料、すなわち感光要素は、受像（色素固定）要素とは別の支持体上に設けてもよいし、受像要素と組合わさったフィルムユニットであってもよい。

フィルム・ユニットの代表的な形態は、一つの透明な支持体上に上記の受像要素と感光要素とが積層されており、転写画像の完成後、感光要素を受像要素から剥離する必要のない形態である。さらに具体的に述べると、受像要素は少なくとも一層の媒染層からなり、また感光要素の好ましい態様に於いては青感性乳剤層、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層の組合せ、または緑感性乳剤層、赤感性乳剤層および赤外光感光性乳剤層の組合せ、あるいは青感性乳剤層、赤感性乳剤層および赤外光感光性乳剤層の組合せと、前記の各乳剤層にイエロー色素供与性物質、マゼンタ色素供与性物質およびシアン色素

おり、感光要素を受像要素から意図的に剥離する態様については、米国特許第3,730,718号に記載されている。他方、二つの支持体上にそれぞれ感光要素と受像要素が別個に塗設される代表的な形態には大別して二つあり、一つは剥離型であり、他は剥離不要型である。これらについて詳しく説明すると、剥離型フィルム・ユニットの好ましい態様では、支持体の裏面に光反射層を有しそしてその表面には少なくとも一層の受像層が塗設されている。

また感光要素は遮光層を有する支持体上に塗設されていて、露光終了前は感光層塗布面と媒染層塗布面は向き合っていないが露光終了後（例えば現像処理中）は感光層塗布面がひっくり返って受像層塗布面と重なり合うように工夫されている。媒染層で転写画像が完成した後は速やかに感光要素が受像要素から剥離される。

また、剥離不要型フィルム・ユニットの好ましい態様では、透明支持体上に少なくとも一層

供与性物質がそれぞれ組合わされて構成される（ここで「赤外光感光性乳剤層とは700nm以上、特に740nm以上の光に対して感光性を持つ乳剤層をいう）。そして、この媒染層と感光層あるいは色素供与性物質含有層の間には、透明支持体を通して転写画像が観賞できるように、酸化チタン等の固体顔料を含む白色反射層が設けられる。明所で現像処理を完成できるようにするために白色反射層と感光層の間にさらに遮光層を設けてもよい。また、所望により感光要素の全部または一部を受像要素から剥離できるようにするために適当な位置に剥離層を設けてもよい（このような態様は例えば特開昭56-67840号やカナダ特許674,082号に記載されている）。

また、別の剥離不要の形態では、一つの透明支持体上に前記の感光要素が塗設され、その上に白色反射層が塗設され、さらにその上に受像層が積層される。同一支持体上に受像要素と白色反射層と剥離層と感光要素とが積層されて

の媒染層が塗設されており、透明または遮光層を有する支持体上に感光要素が塗設されていて、感光層塗布面と媒染層塗布面とが向き合って重ね合わされている。

以上述べた形態はいずれもカラー拡散転写方式にも熱現像方式にも適用できるが、特に前者の場合にはさらにアルカリ性処理液を含有する、圧力で破裂可能な容器（処理要素）が組合わされていてもよい。なかでも一つの支持体上に受像要素と感光要素が積層された剥離不要型フィルム・ユニットではこの処理要素は感光要素とこの上に重ねられるカバーシートの間に配置されるのが好ましい。また、二つの支持体上にそれぞれ感光要素と受像要素が別に塗設された形態では、遅くとも現像処理時に処理要素が感光要素と受像要素の間に配置されるのが好ましい。処理要素には、フィルム・ユニットの形態に応じて遮光剤（カーボン・ブラックやPIIによって色に変色する染料等）および／または白色顔料（酸化チタン等）を含むのが好ま

しい。さらにカラー拡散転写方式のフィルム・ユニットでは、中和層と中和タイミング層の組合せからなる中和タイミング機がカバーシート中、または受像要素中、或いは感光要素中に組込まれているのが好ましい。

他方、熱現像方式のフィルムユニットでは、支持体、感光要素または受像要素の適当な位置に金属性微粒子、カーボン・ブラックやグラファイト等の導電性粒子を含有する発熱層を設けて、熱現像や色素の拡散転写のために通電した時に発生するジュール熱を利用してよい。導電性粒子の替りに半導性無機材料（例えば炭化珪素、珪化モリブデン、ランタンクロライド、チタン酸バリウムセラミックス、酸化スズ、酸化亜鉛等）を用いてもよい。

以下本発明を熱現像感光材料に応用する場合について説明する。

本発明を熱現像感光材料に応用する場合は、ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。この場合、感光性

ハロゲン化銀と有機金属塩とは接触状態もしくは接近した距離にあることが必要である。

このような有機金属塩の中、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。

上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、特願昭59-228551号の37頁～39頁、米国特許第4,500,626号第52欄～第53欄等に記載の化合物がある。また特願昭60-113235号記載のフェニルプロピオール酸銀などのアルキニル基を有するカルボン酸の銀塩や、特願昭60-90089号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は2種以上を併用してもよい。

以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり、0.01ないし10モル、好ましくは0.01ないし1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で50mgないし10g/m²が適当である。

本発明においては感光要素に現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的化合物については米国特許第4,500,626号の第51～52欄に記載されている。

本発明においては種々のカブリ防止剤または写真安定剤を使用することができる。その例としては、リサーチ・ディスクロージャー誌1978年12月号第24～25頁に記載のアソール類やアザインデン類、特開昭59-168442号記載の窒素を含むカルボン酸類およびリン酸類、あるいは特開昭59-111636号記載のメルカプト化合物およびその金属塩、特願昭60-228267号に記載されているアセチレン化合物類などが用いられる。

本発明においては、感光要素に必要な応じて画像調色剤を含有することができる。有効な調色剤の具体例については特願昭59-268926号92～93頁に記載の化合物がある。

イエロー、マゼンタ、シアンの3原色を用い

て色度図内の広範囲の色を得るためには、少なくとも3層のそれぞれ異なるスペクトル領域に感光性を持つハロゲン化銀乳剤層を有する感光要素を用いればよい。例えば青感光層、緑感光層、赤感光層の3層の組み合わせ、緑感光層、赤感光層、赤外感光層の組み合わせなどがある。これらの各感光層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。

本発明に用いられる感光要素は、必要に応じて熱現像感光要素用として知られている各種添加剤や感光層以外の層、例えば保護層、中間層、帯電防止層、ハレーション防止層、色素固定要素との剥離を容易にするための剥離層、マット層などを有することができる。各種添加剤としては、リサーチ・ディスクロージャー誌1978年6月号9頁～15頁、特願昭59-209563号などに記載されている可塑剤、マット剤、鮮鋭度改良用染料、ハレーション防止染料、界面活性剤、重光増白剤、スベリ防止剤、酸化防止剤、退色防止剤などの添加剤があ

る。

特に保護層には、接着防止のために有機、無機のマット剤を含ませるのが通常である。また、この保護層には媒染剤、紫外線吸収剤を含ませてもよい。保護層、中間層はそれぞれ2層以上から構成されていてもよい。

また、中間層には退色防止や褐色防止のための還元剤や、紫外線吸収剤、二酸化チタンなどの白色顔料を含ませてもよい。白色顔料は感度を向上させる目的で中間層のみならず乳剤層に添加してもよい。

受像要素（以下、色素固定要素という）には必要に応じて、保護層、剥離層、カール防止層などの補助層を設けることができる。特に保護層を設けるのは有用である。上巻層の1つまたは複数の層には、親水性熱溶剤、可塑剤、退色防止剤、UV吸収剤、スベリ剤、マット剤、酸化防止剤、寸度安定性を増加させるための分散状ビニル化合物、界面活性剤、蛍光増白剤等を含ませてもよい。また、特に少量の水

を合せ持つのが常である。これらの詳細については特願昭59-213978号の67～71頁に記載されている。

この他にも塩基を発生させる方法が各種あり、その方法に使用される化合物はいずれも塩基ブレイカーとして有用である。例えば、特願昭60-169585号に記載されている難溶性金属化合物およびこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しうる化合物（錯形成化合物という）の混合により塩基を発生させる方法や、特願昭60-74702号に記載されている電解により塩基を発生させる方法などがある。

特に前者の方法は効果的である。難溶性金属化合物としては亜鉛、アルミニウム、カルシウム、バリウムなどの炭酸塩、水酸化物、酸化物等が挙げられる。また、錯形成化合物については、例えばエー・イー・マーテル、アール・エム・スミス（A.E. Martell, R.M. Smith）共著、リクリティカル・スタビリティ・

の存在下に熱現像と色素の転写を同時に行うシステムにおいては、色素固定要素に後述する塩基および／または塩基ブレイカーを含有させるのが感光要素の保存性を高める意味で好ましい。これらの添加剤の具体例は特願昭59-209563号の101頁～120頁に記載されている。

本発明において感光要素および／または色素固定要素には画像形成促進剤を用いることができる。画像形成促進剤には銀塩酸化剤と還元剤との酸化還元反応の促進、色素供与性物質からの色素の生成または色素の分解あるいは拡散性色素の放出等の反応の促進および、感光材料層から色素固定層への色素の移動の促進等の機能があり、物理化学的な機能からは塩基または塩基ブレイカー、求核性化合物、高沸点有機溶媒（オイル）、熱溶剤、界面活性剤、銀または銀イオンと相互作用を持つ化合物等に分類される。ただし、これらの物質群は一般に複合機能を有しており、上記の促進効果のいくつか

コンスタンツ（Critical Stability

Constants）、第4巻と第5巻、プレナム・プレス（Plenum Press）に詳説されている。

具体的にはアミノカルボン酸類、イミジノ酢酸類、ビリジルカルボン酸類、アミノリン酸類、カルボン酸類（モノ、ジ、トリ、テトラカルボン酸類およびさらにフォスフォノ、ヒドロキシ、オキシ、エステル、アミド、アルコキシ、メルカプト、アルキルチオ、フォスフィノなどの置換基を持つ化合物）、ヒドロキサム酸類、ポリアクリレート類、ポリリン酸類などとアルカリ金属、グアニジン類、アミジン類もしくは4級アンモニウム塩等との塩が挙げられる。

この難溶性金属化合物と錯形成化合物は、感光要素と色素固定要素に別々に添加するのが有利である。

本発明の感光要素および／または色素固定要素には、現像時の処理温度および処理時間の変動に対し、常に一定の画像を得る目的で種々の現像停止剤を用いることができる。

ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸ブレイカー、加熱により共存する塩基と置換反応を起す親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物およびその前駆体等が挙げられる（例えば特願昭58-216928号、同59-48305号、同59-85834号または同59-85836号に記載の化合物など。）

また加熱によりメルカプト化合物を放出する化合物も有用であり、例えば特願昭59-190173号、同59-268926号、同59-246468号、同60-26038号、同60-22602号、同60-26039号、同60-24665号、同60-29892号、同59-176350号、に記載の化合物がある。

好ましくは0.3cc以下が適当である。

本発明の感光要素および／または色素固定要素の構成層（写真乳剤層、色素固定層など）には無機または有機の硬膜剤を含有してよい。

硬膜剤の具体例は、特願昭59-268926号明細書94頁ないし95頁や特開昭59-157636号第(38)頁に記載のものが挙げられ、これらは単独または組合わせて用いることができる。

また色素移動を促進するために、常温では固体であり高温では溶解する親水性熱溶剤を感光要素または色素固定要素に内蔵させてもよい。

親水性熱溶剤は感光要素、色素固定要素のいずれに内蔵させてもよく、両方に内蔵させてもよい。また内蔵させる層も乳剤層、中間層、保護層、色素固定層いずれでもよいが、色素固定層および／またはその隣接層に内蔵させるのが好ましい。親水性熱溶剤の例としては、尿素類、ピリジン類、アミド類、スルホンアミド類、イミド類、アルニール類、オキシム類その

本発明の感光要素および／または色素固定要素のバインダーには親水性のものを用いることができる。親水性バインダーとしては、透明か半透明の親水性バインダーが代表的であり、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等のタンパク質、セルロース誘導体や、デンプン、アラビヤゴム等の多糖類のような天然物質と、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体等の水溶性のポリビニル化合物のような合成重合物質を含む。また、ラテックスの形で用いられ、写真材料の寸度安定性を増加させる分散状ビニル化合物も使用できる。これらのバインダーは単独あるいは組合わせて用いることができる。

本発明においてバインダーは1㎡あたり20g以下の塗布量であり、好ましくは10g以下さらに好ましくは7g以下が適当である。

バインダー中に色素供与性物質などの疎水性化合物と共に分散される高沸点有機溶媒とバインダーとの比率はバインダー1gに対して溶媒1cc以下、好ましくは0.5cc以下、さらに

他の複素環類がある。また、色素移動を促進するために、高沸点有機溶剤を感光要素および／または色素固定要素に含有させておいてもよい。

本発明の感光要素および／または色素固定要素に使用される支持体は、処理温度に耐えることのできるものである。一般的な支持体としては、ガラス、紙、重合体フィルム、金属およびその類似体が用いられるばかりでなく、特願昭59-268926号明細書の95頁～96頁に支持体として記載されているものが使用できる。

感光要素および／または色素固定要素は、加熱現像もしくは色素の拡散転写のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であってもよい。

この場合の透明または不透明の発熱要素は、抵抗発熱体として従来公知の技術を利用して作ることができる。抵抗発熱体としては、半導性を示す無機材料の薄膜を利用する方法と導電

性微粒子をバインダーに分散した有機物薄膜を利用する方法とがある。これらの方法に利用できる材料は、特願昭59-151815号明細書等に記載のものを利用できる。

本発明においては熱現像感光層、保護層、中間層、下塗層、バック層、色素固定層その他の層の塗布法は米国特許第4,500,626号の第55～56欄に記載の方法が適用できる。

感光要素へ画像を記録するための画像露光の光源としては、可視光をも含む輻射線を用いることができる。一般には、通常のカラープリントに使われる光源、例えばタングステンランプ、水銀燈、ヨードランプなどのハロゲンランプ、キセノンランプ、レーザー光源、CRT光源、発光ダイオード(LED)等、特願昭59-268926号の100頁や米国特許第4,500,626号の第56欄に記載の光源を用いることができる。

本発明においては、熱現像と色素の転写の工

約10℃低い温度までがより好ましい。

本発明において好ましい画像形成方法は、画像露光後または画像露光と同時に微量の水ならびに塩基および/または塩基ブレイカーの存在下で加熱し、現像と同時に銀画像に対応又は逆対応する部分において生成した拡散性色素を色素固定層に移すものである。この方法によれば、拡散性色素の放出反応が極めて速く進行し、拡散性色素の色素固定層への移動も速やかに進行するので、高濃度の色画像が短時間で得られる。

この態様で使用する水の量は、感光要素および色素固定要素の全塗布膜の重量の少なくとも0.1倍、好ましくは0.1倍以上でこの全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量以下(特に全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量から全塗布膜の重量を差引いた量以下)という少量でよい。

膨潤時の膜の状態は不安定であり、条件によっては局所的ににじみを生ずるおそれがあり

程は、それぞれ独立であってもよいし、同時であってもよい。また、一工程のなかで現像に引きつづき転写が行なわれるという意味で連続であってもよい。

例えば、(1)感光要素に画像露光し、加熱したあと、色素固定要素を重ねて、必要に応じて加熱して可動性色素を色素固定要素に転写する方法、(2)感光要素を画像露光し、色素固定要素を重ねて加熱する方法がある。上記(1)、(2)の方法は実質的に水が存在しない状態で実施することもできるし、微量の水の存在下で行うこともできる。

熱現像工程での加熱温度は、約50℃～約250℃で現像可能であるが、特に約80℃～約180℃が有用である。微量の水の存在下で加熱する場合は加熱温度の上限は沸点以下である。転写工程を熱現像工程終了後に行う場合、転写工程での加熱温度は熱現像工程における温度から至極の範囲で転写可能であるが、特に50℃以上で熱現像工程における温度よりも

これを避けるには感光要素と色素固定要素の全塗布膜厚の最大膨潤時の体積の相当する水の量以下が好ましい。具体的には感光要素と色素固定要素の合計の面積1平方メートル当たり1g～50g、特に2g～35g、更には3g～25gの範囲が好ましい。

この態様において用いる塩基および/または塩基ブレイカーは感光要素にも色素固定要素にも内蔵できる。また水に溶解させて供給することもできる。

上記の態様では、画像形成反応系に、塩基ブレイカーとして、水に難溶性の塩基性金属化合物とこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと水を媒体として錯形成反応しうる化合物を含有させ、加熱時にこれらの2つの化合物の反応により系のpHを上昇させるのが好ましい。

ここで画像反応系とは、画像形成反応が起こる領域を意味する。具体的には感光要素と色素固定要素の両方の要素に属する層が挙げられる。2つ以上の層が存在する場合には、その

いずれの層でもよい。

難溶性金属化合物と錯形成化合物は、現像処理までに反応するのを防止するために、少なくとも別層に添加する必要がある。例えば、感光要素と色素固定要素とが同一支持体上に設けられているいわゆるモノシート材料では、上記両者の添加層を別層とし、さらに間に1層以上の層を介在させるのがよい。また、より好ましい形態は、難溶性金属化合物と錯形成化合物をそれぞれ別の支持体上に設けた層に含有させるものである。例えば、難溶性金属化合物を感光要素に、錯形成化合物を感光要素とは別の支持体を持つ色素固定要素に含有させるのが好ましい。錯形成化合物は、共存させる水の中に溶解させて供給してもよい。難溶性金属化合物は特開昭56-174830号、同53-102733号などに記載の方法で調製された微粒子分散物として含有させるのが望ましく、その平均粒子サイズは50ミクロン以下、特に5ミクロン以下が好ましい。難溶性金属化合物

号の101頁9行～102頁4行に記載の方法がある。

現像および／または転写工程における加熱手段としては、熱板、アイロン、熱ローラーなどの特開昭59-268926号の102頁14行～103頁11行に記載の手段がある。また、感光要素および／または色素固定要素に、グラファイト、カーボンブラック、金属等の導電性材料の層を重ねて施しておき、この導電性層に電流を通じ、直接的に加熱するようにしてもよい。

感光要素と色素固定要素とを重ね合わせ、密着させる時の圧力条件や圧力を加える方法は特開昭59-268926号の103頁～104頁に記載の方法が適用できる。

本発明の写真要素の処理には種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75247号、同59-177547号、同59-181353号、同60-18951号、実開昭60-116734号等に記載

物は感光要素の感光層、中間層、保護層などのどの層に添加してもよく、2層以上に分割して添加してもよい。

難溶性金属化合物または錯形成化合物を支持体上の層に含有させる場合の添加量は、化合物種、難溶性金属化合物の粒子サイズ、錯形成反応速度などに依存するが、各々塗布膜を重量に換算して50重量パーセント以下で用いるのが適当であり更に好ましくは0.01重量パーセントから40重量パーセントの範囲が有用である。また、錯形成化合物を水の中に溶解して供給する場合には、1リットル当たり0.005molから5mol、特に0.05molから2molの濃度が好ましい。さらに、本発明において反応系の錯形成化合物の含有量は難溶性金属化合物の含有量に対してモル比で1/100倍から100倍、特に1/10倍から20倍が好ましい。

感光層または色素固定層に水を付与する方法としては、例えば、特開昭59-268926

されている装置などが好ましく使用される。

V 発明の具体的作用効果

本発明によれば、前記一般式(I)で表わされる現像時酸化されて拡散性色素を放出する色素供与性物質を含有させているため、拡散転写用色材として高い色素転写濃度を与え、かつ色素放出効率、拡散性および経時安定性に優れた色素供与性物質を含有することになり、画像濃度が高くカブリが低いカラー写真感光材料が得られる。

VI 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明の効果をさらに詳細に説明する。

実施例 1

まず、ベンゾトリアゾール銀乳剤の作り方について述べる。

ゼラチン 28 g とベンゾトリアゾール 13.2 g を水 3000 ml に溶解した。この溶液を 40℃ に保ち攪拌した。この溶液に硝酸銀 17 g を水 1000 ml に溶かした液を 2 分間に加えた。このベンゾトリアゾール銀乳剤の pH を調整し、沈降させ、過剰の塩を除去した。

その後 pH を 6.30 に合わせ、収量 400 g のベンゾトリアゾール銀乳剤を得た。

ハロゲン化銀乳剤の作り方について述べる。

良く攪拌しているゼラチン水溶液（水 1000 ml 中にゼラチン 20 g と塩化ナトリウム 3 g を含み 75℃ に保温したもの）に塩化ナトリウムと臭化カリウムを含有している水溶液

100 g とを攪拌混合した後、ホモジナイザーで 10 分間、10,000 rpm にて分散した。

この分散物をマゼンタの色素供与性物質の分散物 A と言う。

感光性塗布物の調製法について述べる。

a) ベンゾトリアゾール銀乳剤 10 g

b) 感光性塩化銀乳剤 15 g

c) 色素供与性物質の分散物 A 25 g

d) 下記の化合物の 5% 水溶液

$C_9H_{10}O(CH_2CH_2O)_5H$ 5 ml

e) ベンゼンスルホンアミドの 10

% メタノール溶液 5 ml

f) p-クロルフェニルスルフォニル

酢酸グアニジン 5% 水溶液 25 ml

以上の a) ~ f) を混合し、増粘剤（例えばポリスチレン-p-スルホン酸ソーダ）と水を加え 100 ml にした。この液を厚さ 180 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム上に 50 μm のウェット膜厚に塗布した。

次に以下の保護層塗布組成物を調製した。

600 ml と硝酸銀水溶液（水 600 ml に硝酸銀 0.59 モルを溶解させたもの）を同時に 40 分間にわたって等流量で添加した。このようにして平均粒子サイズ 0.35 μm の単分散立方体塩臭化銀乳剤（臭素 80 モル%）を調製した。

水洗して脱塩した後、チオ硫酸ナトリウム 5 mg と 4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン 20 mg とを添加して 60℃ で化学増感を行なった。乳剤の収量は 600 g であった。

色素供与性物質のゼラチン分散物 A の作り方について述べる。

本発明のマゼンタの色素供与性物質（2）を 5 g、界面活性剤として、コハク酸-2-エチル-ヘキシルエステルスルホン酸ソーダ 0.5 g、トリ-イソ-ノニルフォスフェート 5 g を秤量し、シクロヘキサノン 15 ml を加え、約 60℃ に加熱溶解させ、均一な溶液とした。

この溶液と石灰処理ゼラチンの 10% 溶液

保護層塗布組成物

g) 10% ゼラチン 400 g

h) p-クロルフェニルスルフォニル

酢酸グアニジン 5% 水溶液 430 ml

i) 以下の構造式の硬膜剤 4% 水溶液

50 ml

$CH_2=CHSO_2CH_2CONH(CH_2)_2NHCOCH_2SO_2CH=CH_2$

を混合し、増粘剤と水とを加えて 1000 ml にした。

この塗布組成物を、上記の感光性塗布物の上に 30 μm の厚みで塗布した後、乾燥して感光材料 No. 1 を作製した。

これらの感光材料をタングステン電球を用い、5000 ルクスで 1 秒間露光に露光した。

その後 150℃ に加熱したヒートブロック上で 30 秒間均一に加熱した。

次に受像層を有する色素固定材料の形成方法について述べる。

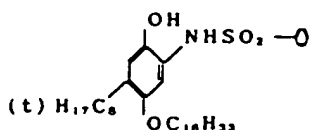
ポリ（アクリル酸メチル- α -N,N,N-

トリメチル-N-ビニルベンジルアンモニウムクロライド) (アクリル酸メチルとビニルベンジルアンモニウムクロライドの比率は1:1) 10gを180 mlの水に溶解し、10%石灰処理ゼラチン100gおよび1,4-ビス(2',3'-エポキシプロポキシ)ブタンの4%水溶液20mlと均一に混合した。この混合液をポリエチレンでラミネートした紙支持体上に20μmのウェット膜厚に均一に塗布した。この試料を乾燥後、色素固定材料として用いた。

色素固定材料を水に、浸した後上述の加熱した感光材料を、膜面が接するように重ね合わせた。

また、感光材料No. 1で用いた色素供与性物質(2)に代えてイエローの色素供与性物質(3)7gを用いる以外は同様にしてイエローの色素供与性物質の分散物を作り、これを用いて感光材料No. 1と同様にして感光材料No. 2を作った。

4, 5, 6を作った。これを実施例1と同様に処理して得られた結果を次表に示す。



感光材料	Dmax	Dmin
No. 4	2.12	0.43
No. 5	1.89	0.40
No. 6	2.33	0.40

還元剤を併用することにより画像識別性が改良されることがわかる。

実施例3

色素供与性物質を下表のように代えて感光材料を作り、実施例1と同様に処理した結果を示す。

同様にシアンの色素供与性物質(5)を4.5g用い、感光材料No. 3を作った。

30秒後、色素固定材料を感光材料からひきはがすと、各々ネガのマゼンタ、イエロー、シアンの各色画像が得られた。

ネガ像の濃度は、マクベス反射濃度計を用い、各々グリーン光、ブルー光、赤光で測定した。結果を下表に示す。

感光材料	色素供与性物質	Dmax	Dmin
No. 1	(2)	1.36	0.30
No. 2	(3)	1.25	0.28
No. 3	(5)	1.40	0.32

本発明の色素供与性物質を用いて、充分な識別性のある転写色素画像が得られることがわかった。

実施例2

実施例1で用いた各色色素供与性物質の分散物に下記還元剤1gを添加する(色素供与性物質と同時にトリイソニルフォスフェートに溶解させた)以外は同様にして、感光材料No.

感光材料	色素供与性物質	(添加量*)	還元剤**	Dmax	Dmin
No. 7	(1) マゼンタ	5g	なし	1.38	0.32
No. 8	(1) マゼンタ	5g	あり	2.16	0.55
No. 9	(8) イエロー	7g	なし	1.28	0.30
No. 10	(8) イエロー	7g	あり	2.00	0.54

*色素供与性物質の分散物を作る時の使用量

**実施例2のものと同じ

実施例4

実施例1の乳剤、色素供与性物質の分散物(2)を使用して次のような感光性塗布物を調製した。

- a) ベンゾトリアゾール銀乳剤 10g
- b) 感光性塩化銀乳剤 15g
- c) 色素供与性物質の分散物 A 25g
- d) 下記の化合物の5%水溶液



以上の a) ~ d) を混合し、増粘剤(例えばポリスチレン-p-スルホン酸ソーダ)と水を加え100mlにした。この液を厚さ180μm

のポリエチレンテレフタレートフィルム上に
50μmのウェット膜厚に塗布した。

次に以下の保護層塗布組成物を調製した。

e) 10%ゼラチン 400 g

f) 水酸化亜鉛 (平均サイズ 0.2μm) 14 g

g) 以下の構造式の硬膜剤 4%水溶液

50 ml



を混合し、増粘剤と水とを加えて1000 mlにした。

この塗布組成物を、上記の感光性塗布物の上に30μmの厚みで塗布した後、乾燥して感光材料No. 11を作製した。

色素供与性物質(2)の分散物に還元剤(実施例2と同じ)を1 g加えた以外は感光材料No. 11と全く同様な構成の感光材料No. 12を作製した。

次に色素固定材料の作り方について述べ

上記感光材料にタングステン電球を用い、5000ルクスで1秒間露光した。

この露光済みの感光材料の乳剤面に10 ml/m²の水をワイヤーバーで供給し、その後色素固定材料と膜面が接するように重ね合わせた。

吸水した膜の温度が95℃となるように温度調節したヒートローラーを用い、30秒間加熱した。次に色素固定材料からひきはがすと、固定材料上にマゼンタの像が得られた。温度調節の結果を次表に示す。

感光材料	還元剤	Dmax	Dmin
No. 11	なし	1.40	0.33
No. 12	あり	2.18	0.46

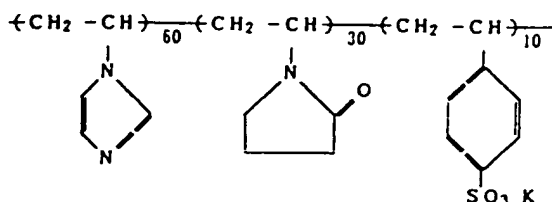
実施例 5

色素供与性物質を下表のように変える以外は実施例4と同様して感光材料No. 13~22を作り、実施例4と同様に処理した。結果を次表に示した。

る。

ゼラチン 63 g、下記構造の媒染剤 130 g
とピコリン酸グアニジン 80 gとを1300 ml
の水に溶解しポリエチレンでラミネートした紙
支持体上に45μmのウェット膜厚となるよう均
一に塗布した後、乾燥した。

媒染剤



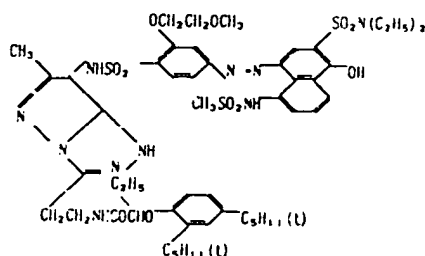
更にこの上にゼラチン 35 g、1,2-ビス
(ビニルスルフォニルアセトアミドエタン)
1.05 gを800 mlの水に溶解した液を17
μmのウェット膜厚となるように塗布乾燥し色素
固定材料を作った。

感光材料	色素供与性物質	(添加量*)	還元剤**	Dmax	Dmin
No. 13	(3) イエロー	7 g	なし	1.27	0.28
No. 14	(3) イエロー	7 g	あり	2.01	0.49
No. 15	(5) シアン	4.5 g	なし	1.42	0.33
No. 16	(5) シアン	4.5 g	あり	2.36	0.59
No. 17	(1) マゼンタ	5 g	なし	1.40	0.33
No. 18	(1) マゼンタ	5 g	あり	2.20	0.55
No. 19	(8) イエロー	7 g	なし	1.30	0.31
No. 20	(8) イエロー	7 g	あり	2.04	0.45
No. 21	(a) ***マゼンタ	5 g	なし	0.61	0.12
No. 22	(a) ***マゼンタ	5 g	あり	1.21	0.32

* 色素供与性物質の分散物を作る時の使用量

** 実施例2のものと同じ

*** (a) 比較化合物



以上の実施例より本発明の効果は明らかである。

出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 藤 辺 望 稔

同 弁理士 石 井 陽 一